

L12 ANSWER 10 OF 22 ZCA COPYRIGHT 2002 ACS
 131:310939 Organic transition metal chemical compound. Hori, Junichi;
 Murata, Kunihiro; Yoshida, Masahiro (Kanto Kagaku K. K., Japan).
 Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 11292890 A2 19991026 Heisei, 37 pp.
 (Japanese). CODEN: JKXXAF. APPLICATION: JP 1998-107169 19980403.

GI

$((R^1)_3-B)p$

A — M¹ — (X)_s

(R²)_q

r

I

AB The title compds. comprise I (M = group 4 metal; A = group 15 heteroatom; B = Si, Ge, Sn, Pb; R¹ = H, C1-20 hydrocarbyl which may contain heteroatoms; R² = H, C1-20 hydrocarbyl; X = halogen; p, q = 0-2, p + q = 2; r = 1, 2; s = 2, 3, etc.). (N-Methylanilide)zirconium trichloride was prepd. from N-methylaniline and ZrCl₄, then reacted with dimethylsilylene bis indene dilithium salt to give dimethylsilylene bis (1-indenyl) zirconium (N-methylanilide) chloride.

IT 247224-51-7P 247224-52-8P 247224-53-9P
 247224-54-0P 247224-55-1P 247224-56-2P
 247224-57-3P 247224-58-4P 247224-65-3P
 247224-66-4P 247224-69-7P 247224-70-0P
 247224-71-1P 247224-72-2P 247224-73-3P
 247224-78-8P 247224-79-9P 247224-80-2P

(org. transition metal chem. compd.)

RN 247224-51-7 ZCA

CN Zirconium, chloro[(dimethylsilylene)bis[(1,2,3,3a,9b-.eta.)-2-methyl-3H-benz[e]inden-3-ylidene]] (N-methylbenzenaminato)- (9CI) (CA INDEX

RN 247224-52-8 ZCA

CN Zirconium, chloro[(dimethylsilylene)bis[(1,2,3,3a,7a-.eta.)-2-methyl-4-phenyl-1H-inden-1-ylidene]] (N-methylbenzenaminato)- (9CI) (CA INDEX NAME)

RN 247224-53-9 ZCA

CN Zirconium, chloro[(1-methylethylidene)bis[(1,2,3,3a,7a-.eta.)-1H-inden-1-ylidene]] (N-methylbenzenaminato)- (9CI) (CA INDEX NAME)

WEST

Detail Page

1. Document ID: JPH11292890A

Application Number: 10716998

Publication Date: 19991026

Title:

- NEW ORGANIC TRANSITION METAL COMPOUND

Inventor(s):

- HORI JUNICHI
- MURATA KUNHIKO
- YOSHIDA MASAHIRO

Assignee:

- KANTO KAGAKU

Priority:

- Priority Country: JP
- Priority Number: 10716998
- Priority Date: 19980403

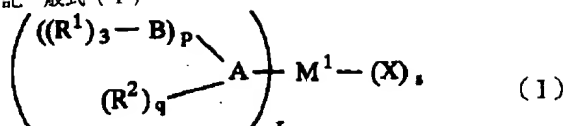
IPC:

- C07F 17/00

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(Ⅰ)

*【化1】

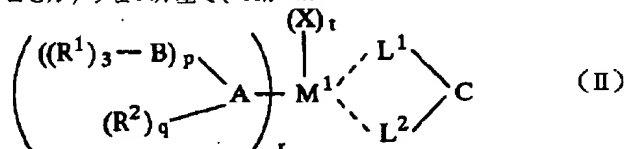


(式中、M¹は4族遷移金属原子を表し、Aは15族ヘテロ原子を表し、Bはケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子又は鉛原子を表わし、R¹はヘテロ原子を含んでもよい炭素原子数1〜20の炭化水素基または水素原子を表し、R²は炭素原子数1〜20の炭化水素基または水素原子を表わし、Xは各々独立して互いに同じでも異なってもよいハロゲン原子を表わし、R¹及びR²は、R¹またはR²と各々結合してA、B、及び/またはM¹を含む環を構成してもよく、またp及びqは夫々独立して0、1又は2を表わし、p+qは2であり、rは1又は2を、sは2又は3を表わし、ただしrが1のとき、sは3であるものとし、rが2のとき、sは2、pは1又は2、qは0又は1であるものとし、さらにAが窒素原子、Bがケイ素原子、rが2、pが1、qが1のとき、

i) Xが塩素原子又はヨウ素原子で、R²が夫々結合した化合物

ii) R²がtert-ブチル、Xが塩素原子で、M¹がチタン原子である化合物、及び

iii) R²がジ(イソプロピル)フェニル基で、Xが※



(式中、M¹は4族遷移金属原子を表し、Aは15族ヘテロ原子を表し、Bはケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子又は鉛原子を表し、R¹はヘテロ原子を含んでもよい炭素原子数1〜20の炭化水素基または水素原子を表し、R²は炭素原子数1〜20の炭化水素基または水素原子を表し、R¹及びR²は、R¹またはR²と各々結合してA、B、及び/またはM¹を含む環を構成してもよく、Xはハロゲン原子を表し、L¹及びL²は互いに同じでも異なってもよいシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、アズレニル基、置換アズレニル基、フルオレニル基、または置換フルオレニル基を表し、CはL¹及びL²を連結する炭素原子数1〜20の炭化水素基、炭素原子数1〜20の炭化水素基を有してもよいシリレン基、オリゴシリレン基、またはゲルミレン基を表し、またp及びqは夫々独立して0、1又は2を表わし、p+qは2であり、rは1又は2を、tは0又は1を表わし、た

※塩素原子又はフッ素原子である化合物

を除き、またAが窒素原子、Bがケイ素原子、Xが塩素原子、rが2、pが2、qが0のとき、

iv) R¹がメチル基である化合物

を除き、またAが窒素原子、Bがケイ素原子、Xが塩素原子、M¹がチタン原子、rが1、pが2、qが0のとき、

v) R¹がメチルである化合物

を除くものとする。)で表わされる有機遷移金属化合物。

【請求項2】 一般式(Ⅰ)において、R¹は炭素原子数1〜10の炭化水素基であり、R²は炭素原子数1〜10の炭化水素基であり、Aは窒素原子であり、Xは塩素原子である、請求項1に記載の化合物。

【請求項3】 一般式(Ⅰ)において、M¹にエーテル類またはアミン類が1〜50の配位数で配位した、請求項1または2に記載の化合物。

【請求項4】 下記一般式(Ⅱ)

【化2】

★しrが1のとき、tは1であるものとし、rが2のとき、tは0、pは1又は2、qは0又は1であるものとする。)で表されるメタロセン化合物。

【請求項5】 一般式(Ⅱ)において、R¹は炭素原子数1〜10の炭化水素基であり、R²は炭素原子数1〜10の炭化水素基であり、Aは窒素原子であり、Xは塩素原子である、請求項4に記載の化合物。

【請求項6】 一般式(Ⅱ)において、M¹にエーテル類またはアミン類が1〜50の配位数で配位した、請求項4または5に記載の化合物。

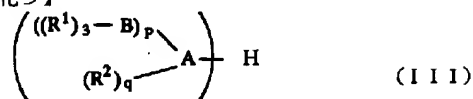
【請求項7】 一般式(Ⅱ)において、ラセミ型の立体構造を有する、請求項4〜6のいずれかに記載の化合物。

【請求項8】 一般式(Ⅱ)において、メソ型の立体構造を有する、請求項4〜6のいずれかに記載の化合物。

【請求項9】 請求項1に記載された一般式(Ⅰ)で表

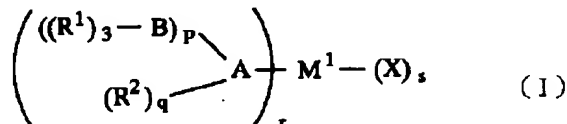
3
わされる有機遷移金属化合物の製造方法であって、一般式 (I I I)

【化3】



で表わされる化合物を脱プロトン化して、一般式 (I V)

【化4】



で表わされる有機遷移金属化合物とする、前記製造方法。

(各一般式中、 M^1 、 A 、 B 、 R^1 、 R^2 、 X 、 p 、 q 、 r 、 s は、夫々、請求項1で定義したものと同義である。)

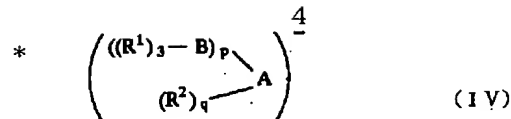
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、オレフィン類重合用触媒、または有機合成用触媒として有用なメタロセン化合物、並びにその中間体に関する。

【0002】

【従来技術】シクロペンタジエニル基、インデニル基、アズレニル基、フルオレニル基、またはそれらの誘導体を配位子とする架橋構造を有するメタロセン化合物は、助触媒、例えばメチルアルモキシサンの共存下、エチレン、プロピレン等のオレフィン重合用触媒として有用である。オレフィンを立体規則的に重合させるため、種々の立体構造を有するメタロセン化合物が検討されてきた。シンジオタクティックポリオレフィン製造のためには、 C_s 対称性を有するメタロセン化合物が有効である (J. Am. Chem. Soc., 110, 6255, (1988))。また、アイソタク※



で表わされる化合物とし、次いで該化合物を一般式 (V)



で表わされる化合物と反応させて、一般式 (I)

【化5】

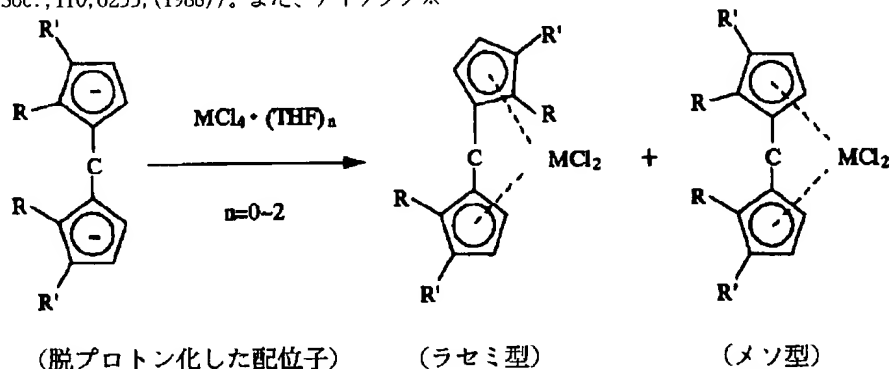
※ティックポリオレフィン製造のためには、ラセミ型構造を有するメタロセン化合物が有効であることが報告されている (Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24, 507 (1985); Chem. Rev., 92, 965 (1992))。

【0003】架橋メタロセン化合物の合成反応は、配位子合成ステップ及び錯形成ステップから構成される。一般的には配位子合成ステップは多段階を要するが、好収率で合成可能な場合が多い。これに対して、錯形成ステップではより高度な技術が必要であり、このため架橋メタロセン化合物の合成を工業的に実施するには特に困難を伴う。

【0004】従来、架橋メタロセン化合物は、下記反応式1に示される、配位子を脱プロトン化して生成したジアニオンと、金属四塩化物またはそのテトラヒドロフラン付加物とをテトラヒドロフランを溶媒とした均一系反応により行われている (J. Organomet. Chem. 288, 63 (1985); 日本化学会編、有機金属錯体 (第4版実験化学講座18)、丸善(1991)p. 81)。

【0005】

【化6】反応式1



【0006】しかしながら、この方法はタール状の物質、及びメソ型構造を有するメタロセン化合物が副生するため、生成物から目的のラセミ型メタロセン化合物を分離する操作が非常に煩雑であり、収率が極めて低いと★50

★いう問題点が存在する。一般に、メソ型メタロセン化合物は、立体選択的な重合用触媒としての性能を低下させるため、カラムクロマトグラフィー法、洗浄法、または再結晶法等の精製操作を併用することによって除去され